

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/056116 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/08, 9/087, 9/09

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00011

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 7 日 (07.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-743 2001 年 1 月 5 日 (05.01.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
リコー (RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒143-8555
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江本 茂
(EMOTO, Shigeru) [JP/JP]; 〒143-8555 東京都大田
区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内 Tokyo

(JP). 富田 正実 (TOMITA, Masami) [JP/JP]; 〒143-8555
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リ
コー内 Tokyo (JP). 山下 裕士 (YAMASHITA, Hiroshi)
[JP/JP]; 〒143-8555 東京都大田区中馬込 1 丁目
3 番 6 号 株式会社リコー内 Tokyo (JP). 杉山 恒心
(SUGIYAMA, Tsunemi) [JP/JP]; 〒143-8555 東京都大
田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内 Tokyo
(JP).

(74) 代理人: 池浦 敏明 (IKEURA, Toshiaki); 〒151-0053 東
京都渋谷区代々木 1 丁目 5 番 10 号第一西脇ビ
ル 113 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(54) 発明の名称: 電子写真用トナー

(57) Abstract: An electrophotographic toner which contains a polyester resin as a binder and a pigment colorant highly dispersed therein. It gives a high-quality image excellent in transparency and chroma (brightness, gloss) and is excellent in powder flowability, high-temperature non-offset properties, charge stability, and transferability. The toner is obtained from an oil-based dispersion comprising an organic solvent, an isocyanate group-containing polyester prepolymer dissolved in the solvent, a pigment colorant dispersed in the solvent, and a release agent dissolved or dispersed in the solvent, by a method comprising dispersing the dispersion in an aqueous medium in the presence of inorganic fine particles and/or fine polymer particles, simultaneously reacting in this dispersion the prepolymer with a polyamine and/or a monoamine having a group containing an active hydrogen atom to form a urea-modified polyester resin containing urea groups, and removing the liquid medium from the dispersion containing the urea-modified polyester resin. The toner is characterized in that the pigment colorant in the dispersed state in the toner has a number-average diameter of 0.5 μ m or smaller and the pigment particles having a number-average diameter of 0.7 μ m or larger account for 5% by number or less of all the particles.

[続葉有]

WO 02/056116 A1

明 細 書

電子写真用トナー

技術分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等において、感光体表面に形成された静電荷像を顕在化するための電子写真用トナー、該トナーを用いる現像剤、該トナーを用いる現像方法、該トナーを用いる現像装置、該トナーを充填したトナー容器及び該現像剤を充填した現像剤容器に関するものである。

背景技術

電子写真法や静電記録法を利用した画像形成装置を用いることにより、静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。例えば、電子写真法においては、画像情報は、帯電工程に続く露光工程により感光体上に静電潜像とされた後、現像剤で顕像化され、次いで転写工程及び定着工程を経て画像情報が再生される。この場合、現像剤としては、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤と、トナーとキャリアからなる二成分現像剤とがある。

このような現像剤に用いられる電子写真用トナーは、通常、熱可塑性樹脂を、顔料、必要に応じてワックス等の離型剤や帯電制御剤と共に熔融混練した後、微粉砕し、更に分級する混練粉砕法により製造されている。このようにして得られるトナーには、必要ならば、流動性やクリーニング性を改善するために、無機または有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することが行なわれている。

通常の混練粉砕法により得られるトナーは、一般的には、不定形で、その粒径分布はブロードで、流動性が低く、転写性が低く、定着エネルギーが高く、トナー粒子間で帯電量が不均一で、帯電安定性が低いという問題点があった。さらに、このようなトナーから得られる画像は、その画質が未だ不満足のものであった。

。

一方、混練粉砕法による前記トナーの問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案されている。この方法は、粉砕工程が含まれていないた

る。この方法の場合も、その未反応モノマー分のトナー粒子からの完全除去や、乳化剤、分散剤のトナー粒子からの完全除去はむずかしく、トナーによる環境問題をも生じるようになってきている。

トナーの製造法として溶解懸濁法が知られている。この方法の場合、低温定着が可能なポリエステル樹脂を使用できるメリットはあるが、この方法の場合、低温定着性樹脂や着色剤を溶剤に溶解又は分散する工程において高分子量成分を加えるため、液粘度が上がり生産性上の問題が発生するようになる。さらに、この溶解懸濁法においては、トナーの表面形状に関し、球形で且つ表面を凹凸形状にすることによりトナーのクリーニングの改善を図っている（特開平9-15903号公報）が、このようなトナーは規則性のない不定形トナーであるため、帯電安定性にかけ、さらに耐久性や離型性にも問題があり、満足すべきトナー品質は得られていない。

特開平11-133665号公報によれば、トナーの流動性改良、低温定着性改良、ホットオフセット性改良を目的に、トナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステルの伸長反応物からなる実用球形度が0.90~1.00の乾式トナーが提案されている。また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーが特開平11-149180号公報及び2000-292981号公報等に記載されている。これらの公報に記載されたトナーの製造方法は、イソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを水系媒体中でアミンと重付加反応させる高分子量化工程を含むものである。

しかしながら、前記のような重合法により得られる重合トナーの場合、顔料の分散が悪く、顔料はトナー中に不均一に分散しているために、このトナーにより得られた画像は、透明性が低く、彩度（鮮やかさ）に劣るという問題点を有するものであった。特に、前記トナーを用いてOHPシート上にカラー画像を形成した場合、その画像は暗い画像となる欠点を生じた。

(3) 重量平均粒径が $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ であり、粒径分布が $1.00 \leq D_v / D_n \leq 1.20$ (D_v : 重量平均粒径、 D_n : 個数平均粒径) であることを特徴とする前記 (1) ~ (2) のいずれかに記載のトナー。

(4) 円形度が $0.900 \sim 0.960$ であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のトナー。

(5) トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量 $2500 \sim 10000$ の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が $2500 \sim 50000$ の範囲にあることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のトナー。

(6) トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のガラス転移点が $40 \sim 65^\circ\text{C}$ であり、その酸価が $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のトナー。

(7) 該油性分散液が、該アミンと非反応性のポリエステル系樹脂を溶解していることを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のトナー。

(8) 前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のトナーとキャリアを含有することを特徴とする現像剤。

(9) 前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のトナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

(10) 前記 (8) に記載の現像剤を充填したことを特徴とする現像剤容器。

(11) 前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のトナーを用いることを特徴とする現像方法。

(12) 前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のトナーを使用することを特徴とする現像装置。

(13) 前記 (9) に記載のトナー容器に充填されたトナーを使用することを特徴とする現像装置。

(14) 前記 (10) に記載の現像剤容器に充填された現像剤を使用することを特徴とする現像装置。

なお、本発明のトナーは言うまでもなく、白黒用トナー及びカラートナーとして応用可能なものである。

見した。このようなトナーは、画像解像力にすぐれ、デジタル方式の現像装置用トナーとして好適なものとなる。特に、本発明によるカラートナーの場合、解像力及び透明性にすぐれ、色再現性の良い高品質のカラー画像を与える。

本発明による着色剤が均一に分散した前記トナーを得るには、トナーの製造条件に工夫を講ずることが必要であり、従来の製造条件では、前記した如き高品質のトナーを得ることはできない。

本発明の場合、前記高品質トナーを得るには、プレポリマーA、着色剤及び離型剤を含む油性分散液を形成させるに際し、該着色剤を粉砕する工程（湿式粉砕工程）を採用することが必要である。この場合の湿式粉砕工程を実施するための湿式粉砕装置としては、液体中で着色剤に衝撃力を与えて微粉砕し得る装置であればよく、任意のものを用いることができる。このようなものとしては、従来公知の各種の湿式粉砕装置、例えば、ボールミルやビーズミル等が挙げられる。

前記湿式粉砕工程において、その温度は5～20℃、好ましくは15～20℃である。

前記湿式粉砕条件を調節することにより、トナー粒子中に含まれる着色剤の分散粒径及び粒度分布を前記範囲にコントロールすることができる。

前記湿式粉砕工程は、必要に応じ、反応後の分散液に対しても適用することができる。

さらに、本発明の場合、前記高品質トナーを得るには、樹脂中に着色剤を高濃度で分散させたマスターバッチ着色剤粒子を着色剤材料として有機溶媒中に添加し、攪拌分散させる方法を好ましく採用することができる。このマスターバッチ粒子を用いることにより、分散粒径の小さな着色剤が均一に分散した、透明性の良いカラー画像を与えるトナーを得ることができる。

このようなマスターバッチ着色剤粒子を好ましく製造するには、熱溶解性の樹脂と着色剤との混合物をその樹脂の熔融温度で高せん断力で混練し、得られた混練物を冷却固化し、この固化物を粉砕する。

前記樹脂としては、前記プレポリマーA由来のウレア変性ポリエステル系樹脂

トナーは、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に、転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明で規定した範囲よりもトナーの体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着して、キャリアの帯電能力を低下させる。一方、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着が発生しやすくなる。これらの現象は、トナー中の微粉の含有率が大きく関係し、特に $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子含有量が 10% を超えると、トナーのキャリアへの付着が生じにくくなる上、高いレベルで帯電の安定性を図ることがむづかしくなる。

逆に、トナーの粒子径が本発明で規定した範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、重量平均粒子径／個数平均粒子径が 1.20 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

トナーの平均粒径及び粒度分布は、カーコールターカウンター法により測定される。トナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンター T A - II やコールターマルチサイザー II (いずれもコールター社製) があげられる。本発明においてはコールターカウンター T A - II 型を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科技研社製) と、P C 9 8 0 1 パーソナルコ

ゲルの状態であると、ホットオフセットにはより効果的である。しかし、光沢性や透明性なども求められているフルカラートナーにおいては、高分子量成分の多量の導入は好ましくない。本発明の場合、トナーはウレア結合を有する高分子量のウレア変性ポリエステル系樹脂を含むことから、透明性や光沢性を満足しながら、耐ホットオフセット性をも達成することが可能になった。

本発明によるトナー中に含まれるバインダー樹脂成分の分子量分布は、GPCにより以下のようにして測定される。

40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラム溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200μl注入して測定操作を行う。

試料の分子量測定に当たっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、Pressure Chemical Co.あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^2 、 4×10^2 、 1.75×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いる。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

トナー中に含まれる前記バインダー成分の分子量分布におけるそのメインピーク分子量は、通常2500～10000、好ましくは2500～8000、さらに好ましくは2500～6000である。分子量1000未満の成分の量が増えると耐熱保存性が悪化する傾向となる。一方、分子量30000以上の成分が増えると単純には低温定着性が低下傾向になるが、バランスコントロールでその低下を極力押さえることも可能である。分子量30000以上の成分の含有量は1

～0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及びトナーの形状分布を測定する。

本発明のトナーを製造する方法は、無機微粒子及び／又はポリマー微粒子を含む水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有ポリエステル系プレポリマーAをアミンBと反応させる高分子量化工程を含む。この場合、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマー(A)は、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(PIC)と反応させることによって得ることができる。この場合、ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

前記ポリオール(PO)としては、ジオール(DIO)および3価以上のポリオール(TO)が挙げられ、(DIO)単独、または(DIO)と少量の(TO)の混合物が好ましい。ジオール(DIO)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付

前記ポリイソシアネート（PIC）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタレンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマーを得る場合、ポリイソシアネート（PIC）と活性水素を有するポリエステル系樹脂（PE）との比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]との当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（PIC）構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステル系プレポリマー（A）中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子当たり1個未満では、得られるウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

アミン (B) とイソシアネート基を有するプレポリマー (A) との比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン (B) 中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ (x は 1～2 の数を示す) の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、ポリエステル分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

本発明においては、水系媒体中でイソシアネート基含有プレポリマー A とアミン B とを反応させる際に、該水系媒体中には、必要に応じ、アミンと非反応性のポリエステル系樹脂 D を存在させることができる。このポリエステル系樹脂 D において、その T_g は $35 \sim 65^\circ\text{C}$ 、好ましくは $45 \sim 60^\circ\text{C}$ であり、その M_n は $2000 \sim 10000$ 、好ましくは $2500 \sim 8000$ である。このポリエステル系樹脂 D としては、ウレア変性ポリエステル (UMPE) を用いることができるが、このポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有しているもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$ である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

ウレア変性ポリエステル (UMPE) は、ワンショット法などの公知の方法により製造される。ウレア変性ポリエステル (UMPE) の重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～50 万、さらに好ましくは 3 万～10 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。

本発明においては、必要に応じて用いる前記ウレア結合で変性されたポリエス

ールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンストラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナー中、通常、1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

本発明のトナーには、トナーバインダー、着色剤とともに離型剤（ワックス）を含有させる。このワックスとしては従来公知の各種のものが使用できる。このようなものとしては、例えば、ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカン酸エステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。ワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は、通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

本発明で得られた着色剤含有トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他、高分子系微粒子を用いることができる。このようなものとしては、ソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような外添剤は、表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においてもその流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルを好ましいものとして挙げるることができる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微

のポリエステル系樹脂Dを溶解させるのが好ましい。また、このポリエステル系樹脂Dは、水系媒体に分散させることもできる。

本発明において、油性分散液を水系媒体中に分散させる場合、その分散装置としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の分散機が適用できる。分散粒子の粒径を2～20 μm にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000 rpm、好ましくは5000～20000 rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、分散液の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

油性分散液中に含まれるプレポリマーA、着色剤、離型剤及びポリエステル系樹脂D等のトナー固形物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー固形物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

湿式粉碎処理した油性液体をその処理後水系媒体中に分散させるまでの時間は、できるだけ短時間であることが好ましい。

本発明で用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒ

オロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) -N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 6) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友 3 M 社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 1 0) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友 3 M 社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

水系媒体中に存在させる無機微粒子としては、水に不溶ないし難溶の従来公知の各種の無機化合物が用いられる。このようなものとしては、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなどが挙げられる。

カルボン酸アミド；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなどのビニルエーテル酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド；、ピニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するビニルモノマー等。

本発明において好ましく用いることのできる他の高分子物質としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類が挙げられる。

本発明において、プレポリマーAとアミンBとの重付加反応後に得られた乳化分散液からそれに含まれる液状媒体を除去するためには、液状媒体除去工程において、系全体を徐々に昇温し、有機溶媒を蒸発除去する工程を含む方法を採用することができる。この有機溶媒の除去前の液攪拌の強さと有機溶媒の除去時間によりトナー円形度の制御が可能となる。ゆっくり脱溶媒することにより形状はより真球円形度で表わすと0.980以上になり攪拌を強く短時間に脱溶媒を行うことにより、凹凸状や不定形になり円形度で表わすと0.900～0.950になる。水系媒体中に乳化分散させさらに反応させた後の乳化液を脱液媒中に攪拌槽にて温度30～50℃の強い攪拌力で攪拌しながら脱液媒を行うことにより、円形度の制御が可能で0.850～0.990の範囲の形状制御が可能となる。これは造粒中に含有される酢酸エチル等の有機溶媒が急激に除去されることにより体積収縮が起ったものと考えられる。

塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、プレポリマーAとアミンBとの反応後、常圧または減圧下にて加温してその溶剤を除去する。

プレポリマーAとアミンBとの反応時間は、プレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

プレポリマーAとアミンBとの反応後の乳化分散液中のトナー粒子の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行うときには、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。この場合の分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

乾燥後のトナー粒子を、必要に応じての離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子などの異種粒子と混合して使用する場合、その混合粉体に機械的衝

錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーは、キャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

実施例

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。なお、各実施例で用いたトナーを表1に示す。

。

実施例 1

(添加用ポリエステルの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物690部、テレフタル酸230部を常圧下、 210°C で10時間重縮合し、次いで $10\sim 15\text{mmHg}$ の減圧で5時間反応した後 160°C まで冷却し、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応し変性されていないポリエステル(a) (重量平均分子量 M_w : 85000)を得た。

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物800部、イソフタル酸160部、テレフタル酸60部、およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で 230°C で8時間反応し、さらに $10\sim 15\text{mmHg}$ の減圧で脱水しながら5時間反応した後、 160°C まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、 80°C まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー(1) (M_w : 35000)を得た。

性状及びその評価結果を表1、2に示す。

実施例 2

(マゼンタマスターバッチ粒子の作製)

水 600部

Pigment Red 57 含水ケーキ (固形分50%) 200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 3500、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃) 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練した後、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマゼンタ色のマスターバッチ顔料 (MB1-M) (平均粒径約0.2 μm) を得た。

(プレポリマーの製造例)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物856部、イソフタル酸200部、テレフタル酸20部、およびジブチルチンオキサイド4部を入れ、常圧で250℃で6時間反応し、さらに50~100 mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー (2) (Mw: 25000) を得た。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記のプレポリマー (1) 15.4部、ポリエステル (a) 50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス (分子量1800、酸価2.5、針進入度1.5 mm/40℃) を10部、実施例2のマスターバッチ粒子10部を入れ、85℃にてTK式ホモミキサーで10000 rpmで攪拌した後、実施例1同様にビーズミルにより湿式粉碎処理して、トナー材料油性分散液 (2) を得た。

分間攪拌した後、ケチミン化合物（１） ２． ７部を加え反応させた。その後 40℃ 1 時間以内に溶剤を除去し、次いで実施例 2 と同様に、濾別、洗浄、乾燥した後、球形状の母体粒子を（３）を得た。

次に、この母体トナー粒子を用いた以外は実施例 1 同様に、トナー（３）を得た。このトナー中の顔料系着色剤の平均分散粒径は 0. 15 μm で 0. 5 μm 以上の個数％は 3. 0 % であった。そのトナーの性状及びその評価結果を表 1、2 に示す。

比較例 1

（トナーバインダーの合成）

ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 3 5 4 部およびイソフタル酸 1 6 6 部をジブチルチンオキシド 2 部を触媒として重縮合し、比較トナーバインダー（１１）を得た。この比較トナーバインダー（１１）の T_g は 57℃ であった。

（トナーの作成）

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー（１） 100 部、酢酸エチル溶液 200 部、銅フタロシアニンブルー顔料 4 部、実施例 1 で使用したライスワックス 5 部を入れ、50℃にて TK 式ホモキサーで 12000 rpm で攪拌し、比較分散液（１１）を得た。この分散液（１１）を用いた以外は、実施例 1 と同様にトナー化し、体積平均粒径 6 μm の比較トナー（１１）を得た。このトナー中の顔料系着色剤の平均分散粒径は 0. 70 μm で 0. 7 μm 以上の個数％は 35 % であった。トナーの性状及びその評価結果を表 1、2 に示す。

比較例 2

（トナーバインダーの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 3 4 3 部、イソフタル酸 1 6 6 部およびジブチルチ

表-2

実施例 No.	Dv	Dn	Dv/Dn	円形度	流動性	低温 定着性 (°C)	ホット オフセット性 (°C)	GLOS (°C)	へいず 度	顔料 粒径 (μm)	顔料 粒径 0.7 μm 以上の分 (%)
1	5.5	4.8	1.15	0.94	0.3	150	220	160	△	0.4	3.5
2	6.8	6.2	1.1	0.95	0.35	150	220	150	○	0.25	1
3	4.9	4.2	1.17	0.93	0.44	160	230	160	○	0.15	2
4	6.9	6.2	1.11	0.955	0.4	140	220	160	○	0.15	3
11	6	4.6	1.3	0.97	0.25	155	200	160	△	0.7	35
12	7.5	6.1	1.22	0.925	0.23	160	180	150	△	0.7	15

(評価方法)

(1) Tg 測定法

Tg の測定方法について概説する。Tg を測定する装置として、理学電機社製 TG-DSC システム TAS-100 を使用した。

まず、試料約 10 mg をアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度 10°C/min で 150°C まで加熱した後、150°C で 10 min 間放置、室温まで試料を冷却して 10 min 放置、窒素雰囲気下で再度 150°C まで昇温速度 10°C/min で加熱して DSC 測定を行った。Tg は、TAS-100 システム中の解析システムを用いて、Tg 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

(2) 酸価測定方法

JISK0070 に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフラン等を用いる。

(3) 粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度 (g/ml) を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。以下の 4 段階で評価した。

×: 0.25 未満

△: 0.25 ~ 0.30

○: 0.30 ~ 0.35

◎: 0.35 以上

請求の範囲

(1) 有機溶媒中に少なくとも、イソシアネート基を含有するポリエステル系プレポリマーが溶解し、顔料系着色剤が分散し、離型剤が溶解ないし分散している油性分散液を水系媒体中に無機微粒子及び／又はポリマー微粒子の存在下で分散させるととともに、この分散液中で該プレポリマーをポリアミン及び／又は活性水素含有基を有するモノアミンと反応させてウレア基を有するウレア変性ポリエステル系樹脂を形成させ、このウレア変性ポリエステル系樹脂を含む分散液からそれに含まれる液状媒体を除去することにより得られたトナーであって、該トナーの中に分散された顔料系着色剤の分散粒径が個数平均径で $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、その個数平均径が $0.7\mu\text{m}$ 以上の個数割合が5個数%以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

(2) 該着色剤の分散粒径が個数平均径で $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、その個数平均径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の個数割合が10個数%以下であることを特徴とする前記(1)に記載のトナー。

(3) 重量平均粒径が $3.0\sim 7.0\mu\text{m}$ であり、粒径分布が $1.00\leq D_v/D_n\leq 1.20$ (D_v :重量平均粒径、 D_n :個数平均粒径)であることを特徴とする前記(1)～(2)のいずれかに記載のトナー。

(4) 円形度が $0.900\sim 0.960$ であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のトナー。

(5) トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン可溶分の分子量分布において、その分子量 $2500\sim 10000$ の領域にメインピークが存在し、その数平均分子量が $2500\sim 50000$ の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のトナー。

(6) トナー中に含まれるポリエステル系樹脂のガラス転移点が $40\sim 65^\circ\text{C}$ であり、その酸価が $1\sim 30\text{mg KOH/g}$ であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のトナー。

(7) 該油性分散液が、該アミンと非反応性のポリエステル系樹脂を溶解していることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載のトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03G9/08, 9/087, 9/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03G9/08, 9/087, 9/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2000-250265, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Par. Nos. [0060] to [0062] (Family: none)	1-14
A	JP, 3-15861, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 24 January, 1991 (24.01.91), Claim 1 (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2002 (04.04.02)Date of mailing of the international search report
16 April, 2002 (16.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.